

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



551712

(43) Date de la publication internationale
21 octobre 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/091033 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : H01M 10/00
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2004/0000707
- (22) Date de dépôt international : 23 mars 2004 (23.03.2004)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 03 04150 3 avril 2003 (03.04.2003) FR
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo, F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : GAM-BUT-GAREL, Lucile [FR/FR]; 16, rue des Tuiliers, F-69003 LYON (FR). VERGELATI, Carroll [FR/FR]; Lieu-dit "Villeneuve", F-38118 SAINT BAUDILLE DE LA TOUR (FR). SANCHEZ, Jean-Yves [FR/FR]; Le Chaboud, 781, Chemin de Chartreuse, F-38330 SAINT ISMIER (FR). ALLOIN, Fannie [FR/FR]; Chemin de la Millaudière, F-38220 VIZILLE (FR).
- (74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; Centre de Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Industrielle, B.P. 62, F-69192 SAINT FONS (FR).
- (81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SETTING COMPOSITION FOR A BATTERY ELECTROLYTE

(54) Titre : COMPOSITION RETICULABLE POUR ELECTROLYTE DE BATTERIE

WO 2004/091033 A2

(57) **Abstract:** The invention relates to batteries and polymeric electrolytes for batteries and, in particular, lithium batteries. A polymerisable composition or setting composition by photochemical means or by an electron beam, for a battery electrolyte comprises (a) at least one polyorganosiloxane (POS) (A) with at least two siloxyl groups with epoxy groups (Epx) per molecule, with optionally one ether function (Eth) and at least one of the siloxyl groups has a polyoxyalkylene ether group (Poa), (b) at least one electrolytic salt and (c) an effective quantity of at least one cationic photoinitiator.

(57) **Abbrégé :** Le domaine de la présente invention concerne le domaine des batteries et des électrolytes polymères pour batteries et plus particulièrement le domaine des batteries au lithium. L'invention concerne une composition polymérisable et/ou réticulable par voie photochimique ou sous faisceau d'électron pour électrolyte de batterie comprenant : (a) au moins un polyorganosiloxane (POS) (A) comprenant par molécule : - au moins 2 motifs siloxyles porteurs de radicaux à fonction époxy (Epx) avec éventuellement une fonction éther (Eth), et - au moins un des motifs siloxyle est porteur d'un radical éther de polyoxyalkylène (Poa) ; (b) au moins un sel électrolyte ; et (c) une quantité efficace d'au moins un photo-amorceur cationique.

Composition réticulable pour électrolyte de batterie

Le domaine de la présente invention concerne le domaine des batteries et
5 des électrolytes polymères pour batteries et plus particulièrement le domaine des batteries au lithium.

Plus précisément, la présente invention a pour objet une nouvelle composition polymérisable et/ou réticulable pour électrolyte de batterie, un nouvel électrolyte polymère obtenu par polymérisation et/ou réticulation de cette nouvelle
10 composition ainsi qu'une nouvelle batterie polymère.

Historiquement, les batteries au plomb ont été les plus couramment utilisées. Cependant, la technologie au plomb avait de nombreux inconvénients liés au poids des batteries, à la fragilité en cours de fonctionnement ainsi qu'à l'utilisation d'un liquide corrosif. Ceci a conduit au développement de batteries
15 alcalines dont les électrodes étaient soit à base de nickel et de cadmium (batteries nickel-cadmium), soit à base d'oxyde de nickel et de zinc (batteries zinc-nickel), soit à base d'oxyde d'argent couplé à du zinc, du cadmium ou du fer (batteries à l'oxyde d'argent). Toutes ces technologies utilisent une solution de potasse comme électrolyte et présentent comme inconvénient majeur une densité
20 d'énergie massique faible au regard des besoins liés au développement des équipements portables. C'est ainsi que les fabricants ont développés une nouvelle filière basée sur des batteries au lithium utilisant une électrode négative à base de lithium métallique (d'où l'appellation batterie « lithium-métal »). Cependant, les problèmes liés à une mauvaise reconstitution de l'électrode
25 négative de lithium au cours des charges successives a vite débouchés sur un nouveau type d'électrode négative à base de carbone, utilisé comme composé d'insertion du lithium (d'où l'appellation batterie « lithium-ion »).

Pour les batteries au lithium, le principe de fonctionnement se résume de la manière suivante :

30 Au cours de la charge électrochimique, les ions de métal de transition du matériau d'électrode positive sont oxydés, ce qui induit la désintercalation du lithium. La circulation des électrons est imposée dans le circuit extérieur et une quantité équivalente molaire d'ions lithium traversent l'électrolyte qui est un conducteur ionique et isolant électronique. Ceci permet l'intercalation du lithium à
35 l'électrode négative. Lors de la décharge de la batterie, c'est-à-dire en cours d'utilisation, c'est le phénomène inverse qui s'opère spontanément.

Dans les batteries, le conducteur ionique ou électrolyte, qui sépare les électrodes, est un élément clé. D'une part, son état, liquide, solide ou gélifié

affecte la sûreté du système et d'autre part, sa conductivité détermine la gamme de température de fonctionnement. Des électrolytes liquides à base de carbonates sont couramment utilisés. Cependant, ils ne présentent pas les conditions optimums de sécurité liées à la manipulation d'un liquide corrosif. En 5 effet, ce type de batterie peut-être le siège d'incidents tels qu'un emballement thermique conduisant à la formation de gaz, augmentant ainsi la pression interne de la batterie et le risque d'explosion. C'est pour cette raison que des normes strictes de sécurité imposent aux fabricants l'usage de boîtiers sophistiqués, augmentant ainsi le prix de revient d'une unité.

10

Afin de palier à cet inconvénient majeur, l'industrie des batteries a développée une nouvelle technologie basée sur des électrolytes polymères solides à anode de lithium, d'où l'appellation de « batterie lithium-polymère ». Du fait de son caractère solide et sous forme de film, ce nouveau type d'électrolyte 15 permet le développement de batterie plus sûre et ayant une grande variété de formes. La faible épaisseur des films constitués permet une augmentation du rendement énergétique à faible densité de courant. L'un des premiers « polymères secs » étudié a été le polyoxyéthylène pour des applications de transport. Cependant, l'un des inconvénients de ce type de polymère est lié à une 20 faible conductivité pour une utilisation à température ambiante et à fortiori aux basses températures. C'est donc un des inconvénients majeurs qui devient critique pour une utilisation de ces batteries dans des conditions extrêmes comme par exemple pour les batteries de satellites géostationnaires en cours de fonctionnement dans l'espace.

25

Les professionnels concernés ont donc cherché à mettre au point de nouveaux électrolytes polymères. A titre illustratif, la demande internationale WO2000/25323 décrit une composition réticulable pour former un électrolyte polymère de batterie comprenant un polysiloxane constitué de groupements polyoxyéthylènes ou de groupements carbonates cycliques ayant au moins deux SiH réactifs, un réticulant ayant au moins deux groupements réactifs de type alcényle, un catalyseur d'hydrosilylation et un sel d'électrolyte. Cette composition est réticulée thermiquement par chauffage entre 70 et 100°C pendant une durée 30 d'environ 6 heures pour obtenir un polymère électrolyte. Les inconvénients majeurs de ce type de préparation sont liés au coût énergique élevé de fabrication du polymère électrolyte ainsi qu'à une vitesse de réticulation lente ce 35 qui est un frein à une application industrielle.

Les industries du domaine technique considéré sont donc dans l'attente de nouvelles compositions pour électrolyte de batterie permettant d'obtenir des polymères électrolytes ayant des niveaux suffisants de conductivité pour une utilisation dans une gamme de température adaptée allant de -20° à +80°C et 5 des électrolytes polymères utilisant des voies de préparation à coût énergique faible.

L'objectif principal de la présente invention est donc de proposer une nouvelle composition polymérisable et/ou réticulable pour électrolyte polymère de 10 batterie permettant d'obtenir des polymères électrolytes ayant des niveaux suffisants de conductivité pour une utilisation dans une gamme de température adaptée allant de -20° à +80°C.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions pour électrolyte polymère de batterie polymérisable et/ou réticulable 15 par voie photochimique ou sous faisceau d'électron ne nécessitant pas un coût énergique élevé pour la préparation du polymère électrolyte.

Un autre but de l'invention est de proposer une nouvelle composition polymérisable et/ou réticulable pour électrolyte polymère de batterie permettant d'obtenir des polymères électrolytes selon des vitesses de réticulation élevées. 20

L'invention vise également un électrolyte polymère solide obtenu par polymérisation et/ou réticulation de la composition selon l'invention.

L'invention vise enfin une batterie polymère et plus particulièrement une batterie lithium polymère.

Ces objectifs parmi d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne 25 une composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique, pour électrolyte de batterie caractérisée en ce qu'elle comprend:

(a) au moins un polyorganosiloxane (POS) (A) comprenant des motifs siloxyles de formule (I) :

30



formule dans laquelle les divers symboles ont la signification suivante :

- x, y et z sont des nombres entiers avec $1 \leq x+y+z \leq 3$;
- les radicaux R^1 , R^2 et R^3 sont identiques ou différents entre eux et représentent un radical alkyle en C_1-C_{12} , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, un radical cycloalkyle en C_5-C_{10} , éventuellement substitué, un radical aryle en C_6-C_{18} , éventuellement substitué, un radical aralkyle,

35

éventuellement substitué ou un radical $-OR^4$ où R^4 représente un hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone , et

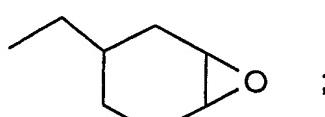
- avec comme conditions que le POS (A) comprend par molécule :
- 5 - au moins 2 motifs siloxyles de formule (I) dont un des radicaux comprend une fonction de type époxy (Epx) et éventuellement une fonction de type éther (Eth) ; et
- au moins un des motifs siloxyles de formule (I) comprend au moins un radical éther de polyoxyalkylène (Poa) ;
- 10 (b) au moins un sel électrolyte; et
- (c) une quantité efficace d'au moins un photo-amorceur cationique.

Selon une première variante de l'invention, à la composition telle que définie ci-dessus peut-être ajouté au moins un POS (B) dont les motifs siloxyles sont définis par la formule (II) identique à la formule (I) avec comme condition que le 15 POS (B) comprend par molécule au moins 2 motifs siloxyles comprenant une fonction de type époxy (Epx) et éventuellement une fonction de type éther (Eth).

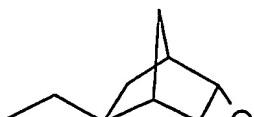
Il est à noter que les radicaux porteurs d'une fonction de type époxy (Epx) présentent l'avantage d'être à la fois réactifs quand à la réticulation ou polymérisation tout en conduisant à la formation de ponts de type polyéther après 20 réticulation ou polymérisation ce qui est un facteur très favorable pour la conductivité de l'électrolyte polymère. La présence éventuelle de fonction de type éther (Eth) dans le même radical accentue encore l'effet avantageux sur la conductivité de l'électrolyte polymère.

Par quantité efficace d'au moins un photo-amorceur cationique, on entend, 25 au sens de l'invention, la quantité suffisante pour amorcer la polymérisation ou réticulation. Cette quantité doit être la plus faible possible afin de permettre une meilleure conservation dans le temps de la composition. Des concentrations utiles en photo-amorceur cationique se situent entre 0,1 % et 2 % et préférablement entre 0,2 % et 1 % en poids.

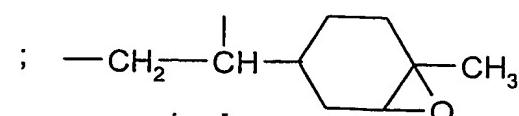
30 D'une manière avantageuse, les radicaux porteurs d'une fonction de type époxy (Epx) et pouvant éventuellement porter une fonction de type éther (Eth), sont choisis parmi les radicaux suivants :



(III)

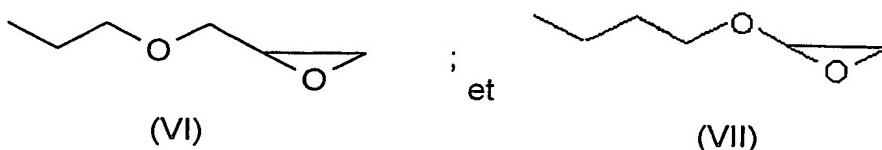


(IV)

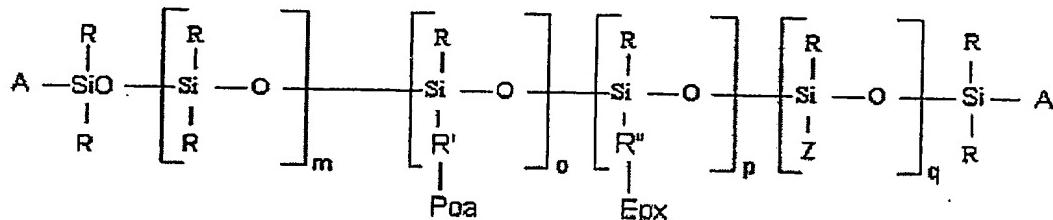


(V)

5



5 Plus particulièrement, le (POS) (A) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (VIII) suivante :



10 (VIII)

et pouvant éventuellement comporter des motifs de formule $\text{RSiO}_{3/2}$ (T) (le % de motifs T maximum sera déterminé de manière à ce que la composition reste sous une forme liquide).

formule dans laquelle :

- 15 - les symboles R, identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, en particulier méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle ou n-butyle, de préférence méthyle, un radical aryle en C₆-C₁₈; en particulier un radical phényle, éventuellement substitué, un radical cycloalkyle en C₅-C₁₀, éventuellement substitué ou un radical aralkyle, éventuellement substitué;

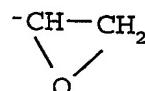
20 - les symbole Z, identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical hydroxyle ou alkoxyde, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone ;

25 - les symboles R', identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical comprenant de 2 à 50, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone ; et encore plus préférentiellement un radical n-propyle ;

30 - les symboles Poa, identiques ou différents entre eux, représentent chacun des groupements de type éther de polyoxyalkylène, de préférence des groupements éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène et encore plus préférentiellement un groupement –O-(CH₂CH₂O)_m-CH₃ avec

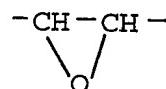
$m \leq 14$, de préférence compris entre 5 et 14 et encore plus préférentiellement m est égale à 6.

- les symboles R'' , identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical comprenant de 2 à 50, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, radical qui peut éventuellement comprendre des fonctions de type éther $-O-$;
- les symboles (Epx) représentent une fonction époxy, cette fonction étant soit présente en terminaison de la chaîne hydrocarbonée R'' , du type :



10

soit, dans une position intermédiaire de la chaîne hydrocarbonée R'' , du type :



15

cette position intermédiaire pouvant être présente sur une partie cyclique de la chaîne, en particulier un cycle ayant de 5 à 7 membres, de préférence un cycle à 6 membres;

20

- les symboles A, identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical monovalent choisi parmi $-R$, H, $-R''-Epx$ et $-OR^4$ où R^4 représente un hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone.
- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0, de préférence compris entre 5 et 200, et encore plus préférentiellement entre 10 et 100 ;
- o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 100, et encore plus préférentiellement compris entre 5 et 30 ;
- p est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 3 et 200, et encore plus préférentiellement compris entre 10 et 40; et
- q est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ; de préférence compris entre 0 et 10.

De manière préférentielle, les nombres m , o et p sont choisi de manière à satisfaire la condition suivante :

le ratio $(m+p+q)/o \leq 10$.

35

De manière avantageuse, les groupements de type $(-R''-Epx)$ sont choisis parmi les groupements (III), (IV), (V), (VI) et (VII) définis ci-dessus.

De manière préférée, les groupements (-R'-Poa) sont choisi parmi :

- $(CH_2)_3-O-(CH_2CH_2-O)_m-CH_3$; - $(CH_2)_2-O-(CH_2CH_2-O)_m-CH_3$;

- $(CH_2)_3-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_m-CH_3$ et - $(CH_2)_2-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_m-CH_3$

avec $m \leq 14$, de préférence compris entre 5 et 14 et encore plus

5 préférentiellement égal à 6.

Selon une caractéristique remarquable de l'invention, le sel électrolyte (b) est constitué :

- d'un cation choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les cations métalliques, les ions ammoniums, les ions amidiniums et les ions guanidiums ; et
- d'un anion choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les ions chlorures, les ions bromures, les ions iodures, les ions perchlorates, les ions thyocyanates, les ions tétrafluoroborates, les ions nitrates, AsF_6^- , PF_6^- , les ions stéaryl sulfonates, les ions trifluorométhanesulfonates, les ions octylsulfonates, les ions dodécylbenzènesulfonates, $R^4SO_3^-$, $(R^4SO_2^-)$ $(R^5SO_2^-)N^-$ et $(R^4SO_2^-)$ $(R^5SO_2^-)(R^6SO_2^-)C^-$, dans chaque formule les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont identiques ou différents et représentent des groupements électro-attracteurs.

D'une manière avantageuse, les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont choisi parmi des groupements électro-attracteurs de type perfluoroaryle ou perfluoroalkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

Selon une variante de l'invention, le sel électrolyte (b) comprend un cation métallique choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux des groupes 1 et 2 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol 63, n°5, 26 du 4 Février 25 1985]. D'une manière particulièrement avantageuse, le cation métallique est soit de type lithium soit choisi parmi les métaux de transition, par exemple le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le calcium, le manganèse ou l'argent.

Les sels électrolytes de type lithium utiles selon l'invention peuvent être 30 choisis parmi le groupe constitué par les composés suivants :

$LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $Li(C_2F_5SO_2)_2$ et un mélange de ces composés.

D'une manière préférentielle, la quantité de sel électrolyte de lithium de la composition est définie de façon à ce que le ratio molaire O/Li soit compris entre 35 15 et 40, préférentiellement entre 10 et 30 et encore plus préférentiellement compris entre 20 et 25.

Bien que l'électrolyte polymère selon l'invention soit un solide après.. réticulation et/ou polymérisation, l'enseignement de l'invention ne se limite pas au

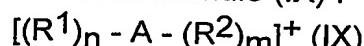
seul solide. En effet, on peut adjoindre à la composition un électrolyte organique (d) afin d'obtenir après réticulation et/ou polymérisation une forme liquide ou gélifiée. Le choix se portera de préférence sur les composés choisis parmi le groupe constitué du carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, carbonate de diéthyle, carbonate de diméthyle, carbonate d'éthylméthyle, γ -butyrolactone, 1,3-dioxolane, diméthoxyéthane, tétrahydrofurane, diméthyl sulfoxyde et polyéthylène glycol diméthyléther.

L'initiation de la polymérisation et/ou réticulation de la composition selon l'invention est rendue possible grâce à la présence du photo-amorceur (c) cationique. En effet, la composition comprend des polyorganosiloxanes (POS) porteurs de fonctions époxydes qui sont réactives car le photo-amorceur, après absorption d'énergie, par exemple UV, libère un acide fort : H^+ (d'où l'appellation photo-amorceur cationique) qui va permettre l'initiation et la propagation de la polymérisation en chaîne par formation d'entités.

Tout photoamorceur cationique peut convenir selon l'invention. De manière avantageuse, les photo-amorceurs cationiques peuvent être choisis parmi les borates d'onium (pris à eux seuls ou en mélange entre eux) d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol.63, N° 5, 20 26 du 4 février 1985] ou d'un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10 de la classification périodique [même référence].

Parmi les photo-amorceurs cationiques utiles selon l'invention, on choisira ceux de formule dont l'entité cationique du borate est sélectionnée parmi :

25 a) les sels d'onium de formule (IX) :

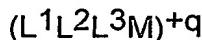


formule dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que par exemple : I, S, Se, P ou N ;
- R^1 représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C₆-C₂₀, ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre ;
- R^2 représente R^1 ou un radical alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀ ; lesdits radicaux R^1 et R^2 étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C₁-C₂₅, alkyle en C₁-C₂₅, nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester ou mercapto ;

- n est un nombre entier allant de 1 à v + 1, v étant la valence de l'élément A ; et
- m est un nombre entier allant de 0 à v - 1 avec n + m = v + 1,

5 b) les sels organométalliques de formule (X) :

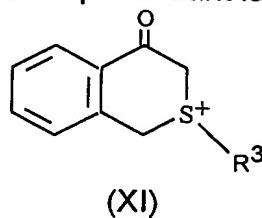


formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,
- L¹ représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^3 -alkyl, η^5 -cyclopentadiényle et η^7 -cycloheptatriényle et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons π ;
- L² représente un ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^7 -cycloheptatriényle et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons π ; et
- L³ représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO₂⁺; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L¹, L² et L³ et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

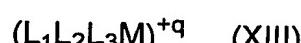
25

c) les sels d'oxoisothiochromanium possédant la formule (XI):



où le radical R³ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₂₀, et

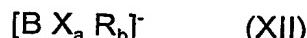
d) les sels organométalliques de formule (XIII) :



35 formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome ou cobalt ;
- L1 représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π , le ligand étant préférentiellement choisi parmi les ligands η^3 -alkyl, η^5 -cyclopentadiényle et η^7 -cycloheptatriényle et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons π ;
- L2 représente un ligand lié au métal M par des électrons π , le ligand étant préférentiellement choisi parmi les ligands η^7 -cycloheptatriényle et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons π ; et
- L3 représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO₂⁺ ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L1, L2 et L3 et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2.

D'autres photo-amorceurs cationiques utiles selon l'invention sont choisis parmi les entités anioniques de formule (XII) :



formule dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant de 0 à 4 avec a + b = 4 ;
- les symboles X représentent un atome d'halogène (chlore, fluor) avec a = 0 à 3 et une fonction OH (avec a = 0 à 2) ,
- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :
 - un radical phényle substitué par au moins un groupement électro-attracteur choisi parmi CF₃, NO₂, CN ou par au moins 2 atomes de fluor, ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,
 - un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électro-attracteur choisi parmi un atome de fluor CF₃, NO₂, CN, ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10, et/ou
 - un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électro-attracteur choisi parmi un atome de fluor CF₃, NO₂, CN, quelle que soit..

l'entité cationique.

Sans que cela ne soit limitatif, sont données ci-après plus de précisions quant aux sous classes de borate d'onium et de borate de sels organométalliques 5 plus particulièrement préférés dans le cadre de l'utilisation conforme à l'invention.

De manière particulièrement avantageuse, l'entité anionique du photo-amorceur cationique est choisi parmi le groupe constitué de:

$[B(C_6F_5)_4]^-$	$[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$	$[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$
$[(C_6F_5)_2BF_2]^-$	$[C_6F_5BF_3]^-$	$[B(C_6H_3F_2)_4]^-$
10 $[B(C_6F_4OCF_3)_4]^-$		

Selon une autre variante avantageuse, l'entité cationique du photo-amorceur cationique est choisi parmi le groupe constitué de :

$[(\Phi)_2I]^+$	$[C_8H_{17}-O-\Phi-I-\Phi]^+$	$[(\Phi-CH_3)_2I]^+$
$[C_{12}H_{25}-\Phi-I-\Phi]^+$	$[(C_8H_{17}-O-\Phi)_2I]^+$	$[(C_8H_{17}-O-\Phi-I-\Phi)]^+$
15 $[(\Phi)_3S]^+$	$[(\Phi)_2S-\Phi-O-C_8H_{17}]^+$	$[(CH_3-\Phi-I-\Phi-CH(CH_3)_2)]^+$
$[\Phi-S-\Phi-S-(\Phi)_2]^+$	$[(C_{12}H_{25}-\Phi)_2I]^+$	$[(CH_3-\Phi-I-\Phi-OC_2H_5)]^+$
le (η^5 - cyclopentadiène) (η^6 - toluène) Fe^+ ,		
(η^5 - cyclopentadiène) (η^6 - méthyl1-naphtalène) Fe^+ , et		
(η^5 - cyclopentadiène) (η^6 - cumène) Fe^+ .		

20 Les photo-amorceurs cationiques de polymérisation et/ou réticulation particulièrement adaptés sont choisis parmi le groupe constitué de :

$[(\Phi)_2I]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$	$[(C_8H_{17})-O-\Phi-I-\Phi)]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
25 $[C_{12}H_{25}-\Phi-I-\Phi]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$	$[(C_8H_{17}-O-\Phi)_2I]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
$[(C_8H_{17})-O-\Phi-I-\Phi)]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$	$[(\Phi)_3S]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
$[(\Phi)_2S-\Phi-O-C_8H_{17}]^+, [B(C_6H_4CF_3)_4]^-$	$[(C_{12}H_{25}-\Phi)_2I]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
30 $[(\Phi)_3S]^+, [B(C_6F_4OCF_3)_4]^-$	$[(\Phi-CH_3)_2I]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
$[(\Phi-CH_3)_2I]^+, [B(C_6F_4OCF_3)_4]^-$	$[(CH_3-\Phi-I-\Phi-CH(CH_3)_2)]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
(η^5 - cyclopentadiène) (η^6 - toluène) $Fe^+, [B(C_6F_5)_4]^-$	
(η^5 - cyclopentadiène) (η^6 - méthyl1-naphtalène) $Fe^+, [B(C_6F_5)_4]^-$	
(η^5 - cyclopentadiène) (η^6 - cumène) $Fe^+, [B(C_6F_5)_4]^-$	
et leur mélange.	

35 Ces photo-amorceurs cationiques de polymérisation- et/ou réticulation peuvent se présenter en solution dans des solvants tels que l'isopropanol, le diacétone alcool ou le lactate de butyle.

Comme autres références littéraires pour définir les borates d'onium et les borates de sels organométalliques, on peut citer l'ensemble du contenu des demandes de brevet EP 0 562 897 et EP 0 562 922.

5 Comme autre exemple de sel d'onium utilisable comme photo-amorceur, on peut citer ceux divulgués dans les brevets américains US 4 138 255 et US 4 310 469.

On peut également utiliser d'autres photo-amorceurs cationiques, par exemple :

- 10 ceux commercialisés par Union-Carbide (Photo-amorceur 6990® et 6974® triarylsulfonium hexafluoro-phosphate et hexafluoroantimonate),
- les sels d'iodonium hexafluorophosphate ou hexafluoro-antimonate, ou
- les sels de ferrocénium de ces différents anions.

15 Selon une variante de l'invention, on peut utiliser comme composant (c) un système catalytique composé d'un photo-amorceur cationique en solution avec un polyorganosiloxane, de préférence en solution dans le polyorganosiloxane POS (B) décrit ci-dessus.

Selon une autre variante, on peut associer le photo-amorceur cationique avec un photo-amorceur radicalaire, par exemple à base de benzophénone. On peut citer, à titre d'exemples, ceux commercialisés par la société CIBA-GEIGY: 20 IRGACURE 184®, IRGACURE 500®, DAROCURE 1173®, IRGACURE 1700®, DAROCURE 4265®, IRGACURE 907®, IRGACURE 369®, IRGACURE 261®, IRGACURE 784 DO®, IRGACURE 2959® et IRGACURE 651®.

Les photo-amorceurs radicalaires peuvent aussi contenir un ou plusieurs atomes de phosphore, comme ceux commercialisés par CIBA-GEIGY 25 (IRGACURE 1700) ou BASF (LUCIRIN TPO).

Selon une autre variante, la composition selon l'invention comprend au moins un photosensibilisateur (e) hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm. Le photosensibilisateur (e) contenu au sein de la composition selon l'invention peut être de nature très variée. On peut utiliser les photosensibilisateurs décrits dans les documents US 4,939,069; US 4,278,751; US 4,147,552. De manière préférée, le photosensibilisateur (e) est choisi parmi le groupe de composés suivants:

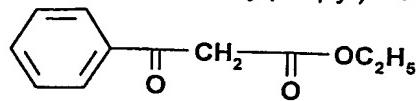
- | | |
|--------------------------------------|----------------------------|
| 35 4,4'diméthoxybenzoïne ; | 2-4 diéthyl thioxanthone ; |
| 2-éthylantraquinone ; | 2-méthylantraquinone ; |
| 1,8-dihydroxyanthraquinone ; | dibenzoylperoxyde ; |
| 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ; | benzoïne ; |

2-hydroxy-2méthylpropiophénone ; benzaldéhyde ;
 4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone ;

benzoylacétone;

2-isopropylthioxanthone

5 4-isopropylthioxanthone



1-chloro-4-propoxythioxanthone
 et leur mélange.

La composition selon l'invention peut aussi comprendre des agents de renfort afin d'améliorer les propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère obtenu après polymérisation et/ou réticulation. Par exemple, la composition selon 10 l'invention pourra éventuellement comprendre de la silice traitée, de l'alumine traitée ou des résines polyorganosiloxanes.

L'invention concerne également un électrolyte polymère solide pour batterie obtenu par polymérisation et/ou réticulation par voie photochimique ou sous faisceau d'électron, en particulier sous rayonnement U.V, de la composition polymérisable et/ou réticulable selon l'invention. La durée d'irradiation peut-être courte et elle est généralement inférieure à 20 secondes. Cet électrolyte polymère comprend des fonctions éther de polyoxyalkylène et éventuellement des groupes résiduels n'ayant pas réticulés et résultants de l'ouverture des cycles époxy.

20

Un autre objet de l'invention est une batterie comprenant l'électrolyte polymère solide obtenu par polymérisation et/ou réticulation décrit ci-dessus, placé entre une anode et une cathode. D'une manière avantageuse, au moins un des constituants de la cathode est choisi parmi le groupe constitué des entités 25 suivantes :

lithium métallique, alliages de lithium, matériaux inorganiques comprenant des insertions de lithium et matériaux carbonatés comprenant des insertions de lithium.

L'application de ces batteries est particulièrement adaptée pour les 30 domaines de stockage de l'électricité suivants : les alimentations de secours pour les systèmes industriels et de télécommunication, les alimentations secondaires des équipements portables, les batteries pour applications satellites géostationnaires et les batteries pour véhicule électrique et hybride.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et ils ne peuvent être 35 considérés comme une limite de la portée de l'invention.

EXEMPLES

Exemple 1 : préparation d'un polyorganosiloxane portant des fonctions époxy et éther de polyoxyéthylène :

5

Dans un réacteur de 2 L muni d'une agitation à 3 hélices inclinées, de deux contre-pales permettant la mesure de température, de 2 pompes à membrane et d'une ampoule de coulée, on introduit dans le réacteur 497,2 g de xylène et 10,1 g d'un catalyseur hétérogène Pt/Noir. Le milieu réactionnel est chauffé à 10 80°C sous agitation et sous atmosphère inerte d'azote. Lorsque la température de 80°C est atteinte; les réactifs suivants sont ajoutés en co-coulée en 3 heures :

- 500,8 g (1,47 mole) d'allylpolyéther Uniox MA300® de la société NOF Corporation d'une part par une première pompe à membrane ; et
- 285,1 g d'huile silicone à fonction SiH de structure type $MD_{50}D_{25}M$ où :

15

$M = (\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, $D = (\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ et $D' = (\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$.

20

Lorsque le taux de transformation des fonctions SiH atteint 40%, sont coulés, en 2h30, 295,2 g d'allyl glycidyl éther (poids moléculaire: 113 g/mol soit 2,6 moles). En fin de coulée, le taux de transformation est de 73%. La réaction est laissée pendant 36 heures à 86°C sous agitation pour avoir un taux de transformation de 100%. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré. La filtration conduit à l'obtention de 1801,2 g de produit sans catalyseur et transparent. Une évaporation à 150°C et sous 5 mbars dans un évaporateur rotatif permet d'éliminer les volatils. On obtient environ 945 g de produit final POS (A) d'une viscosité de 2650 mPa.S et de structure représentée

25

par la formule: $M^*-D_{21}-D'_{3,6}-D^{OE}_{9,7}-D^{AGE}_{16,4}-T^{OR}_{4}-T_{1,6}-M^*$ avec :

$D = (\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$, $D' = (\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$, $D^{OE} = (\text{CH}_3)\text{R}'\text{SiO}_{2/2}$, $D^{AGE} = (\text{CH}_3)\text{R}''\text{SiO}_{2/2}$,
 $T = \text{SiO}_{3/2}$, $T^{OR} = (\text{RO})(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$

avec: $M^* = 79\%$ de motifs $M + 6\%$ de motifs $D^{OR} + 15\%$ de motifs D^{OH} (en % molaire)

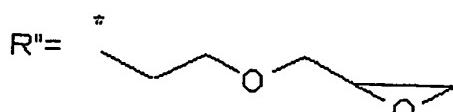
30

$D^{OR} = (\text{CH}_3)_2\text{R}^a\text{SiO}_{1/2}$

$D^{OH} = (\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$

$R^a =$ résidu polyether;

$R' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_{8-9}-\text{CH}_3$; et



35

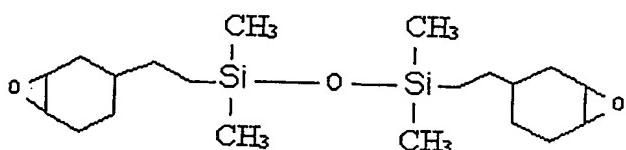
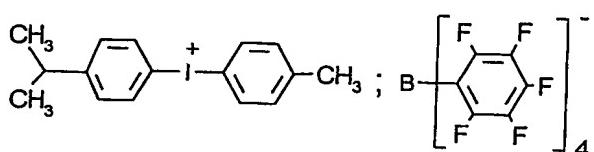
(le symbole * représente le carbone qui est lié à l'atome de silicium).

Exemple 2: reticulation sous UV:

Les produits utilisés dans les compositions des exemples sont les suivants :

Silicone POS (B) : (viscosité 23,5 mPa.s) :

5

Photo-amorceur cationique (P1):

10

(P1)

On prépare une composition en mélangeant :

- 100 parties du POS (A) obtenu dans l'exemple 1 ;
- 15,57 parties de sel LiTFSI (LiTFSI = lithium bistrifluorométhanesulfonamide) ; et
- 3 parties d'un système catalytique photo-amorceur cationique de polymérisation comprenant :
 - 76,3 % en poids du silicone (B),
 - 21,6 % en poids de photo-amorceur Rhodorsil Photoinitiator 2074® vendu par la société Rhodia de structure (P1),
 - 1,9 % en poids d'une solution composée de 4% en poids de Tinuvin-765® (vendu par la société CIBA) dans du silicone (B), et
 - 0,2 % en poids d'un photosensibilisateur (e) 1-chloro-4-propoxythioxanthone.

25 La composition est réticulée au moyen d'une lampe UV sur tout le spectre de lampe (UV + visible) avec un temps de passage sous la lampe de l'ordre de 3 à 5 m/min ce qui permet d'avoir des temps de réticulation d'environ 10s. Deux réseaux ont été obtenus, le premier (R1) suite à un passage à 10 ampères et le second (R2) grâce à deux passages de 10 ampères et 17 ampères. On obtient 30 des réseaux sous forme de film d'épaisseur moyenne comprise entre 50 et 250 µm.

Exemple 3 : Mesure de la conductivité ionique.

Les mesures de conductivité ionique des réseaux réticulés selon l'exemple 2 ainsi que leurs évolutions avec la température ont été réalisées via l'utilisation 5 de la technique de spectrométrie d'impédance complexe, technique permettant de déterminer les grandeurs caractéristiques de systèmes conducteurs telles leur résistance ou leur capacité. Le film d'électrolyte solide est inséré et maintenu fixe entre deux électrodes en acier inox, le tout constituant la cellule de mesure principale. Ce dispositif expérimental est positionné à l'intérieur d'une étuve 10 permettant un balayage en températures compris entre -20 et +80°C. La cellule est reliée à un impédancemètre Hewlett Packard HD4192A couplé à un ordinateur pour l'enregistrement des données. La cellule est soumise à une tension sinusoïdale de 100 mV crête à crête dans un domaine de fréquences allant de $5 \cdot 10^{-3}$ Hz à 13 MHz. Pour chaque échantillon, la mesure est réalisée 15 après $\frac{3}{4}$ d'heure de maintien à la température de consigne.

Dans de ces conditions, les conductivités ioniques des réseaux réticulés selon l'exemple 2 à 25°C, telles que mesurées par la méthode d'impédance complexe sont comprises entre 10^{-4} et 5×10^{-6} Siemens/cm.

REVENDICATIONS

1.- Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 5 (a) au moins un polyorganosiloxane (POS) (A) comprenant des motifs siloxyles de formule (I) :



- 10 formule dans laquelle les divers symboles ont la signification suivante :
 x, y et z sont des nombres entiers avec $1 \leq x+y+z \leq 3$;
 les radicaux R^1 , R^2 et R^3 sont identiques ou différents entre eux et représentent un radical alkyle en C_1-C_{12} , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, un radical cycloalkyle en C_5-C_{10} , éventuellement substitué, un radical aryle en C_6-C_{18} , éventuellement substitué, un radical aralkyle, éventuellement substitué ou un radical
 –OR⁴ où R⁴ représente un hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone avec comme conditions que le POS (A)° comprend par molécule :

- 20 - au moins 2 motifs siloxyles de formule (I) dont un des radicaux comprend une fonction de type époxy (Epx) et éventuellement une fonction de type éther (Eth) ; et
 - au moins un des motifs siloxyles de formule (I) comprend au moins un radical portant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa) ;
 25 (b) au moins un sel électrolyte; et
 (c) une quantité efficace d'au moins un photo-amorceur cationique et/ou radicalaire.

- 30 2.- Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 1 caractérisée en ce que la composition comprend au moins un POS (B) de formule (II)



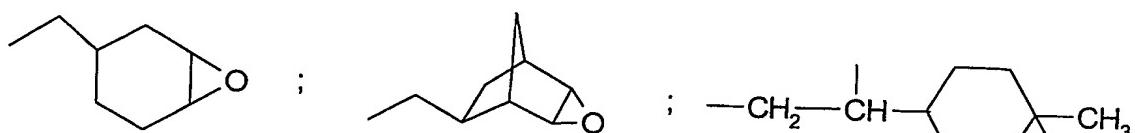
- 35 formule dans laquelle les divers symboles ont la signification suivante :
 x, y et z sont des nombres entiers avec $1 \leq x+y+z \leq 3$;
 les radicaux R^1 , R^2 et R^3 sont identiques ou différents entre eux et représentent un radical alkyle en C_1-C_{12} , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, un radical cycloalkyle en C_5-C_{10} , éventuellement substitué, un radical aryle en C_6-C_{18} ,

éventuellement substitué, un radical aralkyle, éventuellement substitué ou un radical $-OR^4$ où R^4 représente un hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone ;

avec comme condition que le POS (B) comprend par molécule au moins 2 motifs

- 5 siloxyles comprenant une fonction de type époxy (Epx) et éventuellement une fonction de type éther (Eth).

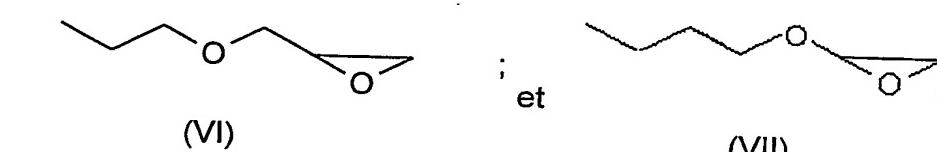
3.- Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou 10 radicalaire, pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le radical porteur d'une fonction de type époxy (Epx) et pouvant éventuellement porter une fonction de type éther (Eth) est choisi parmi les radicaux suivants :



(III)

(IV)

(V)



(VI)

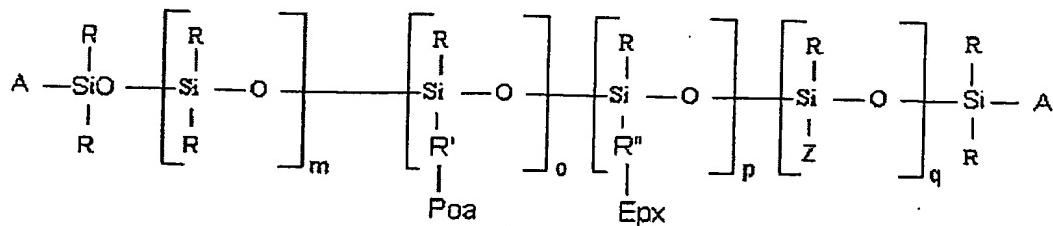
(VII)

20

4.- Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 1 caractérisée en ce que le groupement éther de polyoxyalkylène (Poa) est de type éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène.

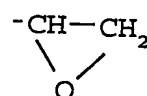
25

5.- Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications 30 précédentes caractérisée en ce que le (POS) (A) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (VIII) suivante :

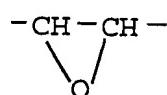


et pouvant éventuellement comporter des motifs de formule $\text{RSiO}_{3/2}(\text{T})$;
5 formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle en C_1-C_{12} , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, un radical aryle en C_6-C_{18} , éventuellement substitué, un radical cycloalkyle en C_5-C_{10} , éventuellement substitué ou un radical aralkyle, éventuellement substitué ;
- les symbole Z, identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical hydroxyle ou alkoxyde, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone ;
- les symboles Poa, identiques ou différents entre eux, représentent chacun des groupements de type éther de polyoxyalkylène ;
- les symboles R'', identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical comprenant de 2 à 50 atomes de carbone, radical qui peut éventuellement comprendre des fonctions de type éther $-\text{O}-$;
- les symboles (Epx) représentent une fonction époxy, cette fonction étant soit présente en terminaison de la chaîne hydrocarbonée R'', du type :



25 soit, dans une position intermédiaire de la chaîne hydrocarbonée R'', du type:



cette position intermédiaire de cette fonction époxy pouvant être présente sur une partie cyclique de la chaîne, en particulier un cycle ayant de 5 à 7 membres ;

- les symboles A, identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical monovalent choisi parmi -R, H, -R"-Epx et -OR⁴ où R⁴ représente un hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone ;
- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0, de préférence compris entre 5 et 200, et encore plus préférentiellement entre 10 et 100 ;
- o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 100, et encore plus préférentiellement compris entre 5 et 30 ;
- p est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 3 et 200, et encore plus préférentiellement compris entre 10 et 40 ; et
- q est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ; de préférence compris entre 0 et 10.

20 6. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 5 caractérisée en ce que les nombres m, o et p sont choisi de manière à satisfaire la condition suivante :

- 25 - le ratio $(m+p+q)/o \leq 10$

30 7. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 5 caractérisée en ce que les groupements de type (-R"-Epx) sont choisi parmi les groupements (III), (IV), (V), (VI) et (VII) tels que défini dans la revendication 3.

35 8. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 5 caractérisée en ce que les groupements (-R'-Poa) sont choisis parmi :

$-(CH_2)_3-O-(CH_2CH_2-O)_m-CH_3$;
 $-(CH_2)_3-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_m-CH_3$
avec $m \leq 14$.

$-(CH_2)_2-O-(CH_2CH_2-O)_m-CH_3$;
 $-(CH_2)_2-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_m-CH_3$

5 9. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 1 caractérisée en ce que le sel électrolyte(b) est constitué :

- 10 - d'un cation choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les cations métalliques, les ions ammoniums, les ions amidiniums et les ions guanidiums ; et
- d'un anion choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les ions chlorures, les ions bromures, les ions iodures, les ions perchlorates, les ions thyocyanates, les ions tétrafluoroborates, les ions nitrates, AsF_6^- , PF_6^- , les ions stéarylsulfonates, les ions trifluorométhanesulfonates, les ions octylsulfonates, les ions dodécylbenzènesulfonates, $R^4SO_3^-$, $(R^4SO_2)(R^5SO_2)N^-$ et $(R^4SO_2)(R^5SO_2)(R^6SO_2)C^-$, dans chaque formule les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont identiques ou différents et représentent des groupements électro-attracteurs.

20 10. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 9 caractérisée en ce que les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont des groupements électro-attracteurs de type perfluoroaryl ou perfluoroalkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

25

11. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 9 caractérisée en ce que le sel électrolyte(b) comprend un cation métallique choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux des groupes 1 et 2 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol 63, n°5, 26 du 4 Février 1985].

30

12. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 11 caractérisée en ce que le cation métallique est de type lithium.

35

13. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon les revendications 1 ou 11 caractérisée en ce que le sel électrolyte(b) est choisi parmi le groupe constitué

5 par les composés suivants :

LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, Li(C₂F₅SO₂)₂ et un mélange de ces composés.

14. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 11 caractérisée en ce que le cation métallique est choisi parmi les métaux de transition.

15. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 14 caractérisée en ce que le cation métallique est choisi parmi le groupe constitué du manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, calcium, manganèse et argent.

20 16. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un électrolyte organique (d).

25 17. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 16 caractérisée en ce que l'électrolyte organique (d) est choisi parmi le groupe constitué des composés suivants :

30 carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, carbonate de diéthyle, carbonate de diméthyle, carbonate d'éthylméthyle, γ-butyrolactone, 1,3-dioxolane, diméthoxyéthane, tétrahydrofurane, diméthyl sulfoxyde et polyéthylèneglycol diméthyléther.

35 18. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 1 caractérisée en ce

que le photo-amorceur cationique de polymérisation et/ou réticulation (c) est un borate d'onium.

5 19. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 18 caractérisée en ce que le borate d'onium est choisi parmi ceux de formule dont l'entité cationique est sélectionnée parmi :

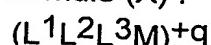
a) les sels d'onium de formule (IX) :



formule dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que par exemple : I, S, Se, P ou N ;
- R¹ représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C₆-C₂₀, ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre ;
- R² représente R¹ ou un radical alkyle ou eux linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀ ; lesdits radicaux R¹ et R² étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C₁-C₂₅, alkyle en C₁-C₂₅, nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester ou mercapto ;
- n est un nombre entier allant de 1 à v + 1, v étant la valence de l'élément A ; et
- m est un nombre entier allant de 0 à v - 1 avec n + m = v + 1,

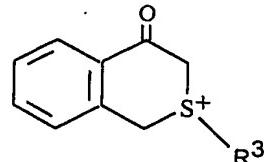
b) les sels organométalliques de formule (X) :



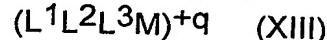
formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,
- L¹ représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^3 -alkyl, η^5 -cyclopentadiényle et η^7 -cycloheptatriényle et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons π ;
- L² représente un ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^7 -cycloheptatriényle et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les

- composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons π ; et
- L³ représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO₂⁺ ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L¹, L² et L³ et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;
 - 5 c) les sels d'oxoisothiochromanium possédant la formule (XI) :



- où le radical R³ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₂₀ , et
- 10 d) les sels organométalliques de formule (XIII) :



formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10 ;
- L¹ et L² représentent chacun 1 ligand lié au métal M par des électrons π ,
- 15 - L³ représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO₂⁺ ; et
- la charge électronique totale q étant positive et égale à 1 ou 2.

20. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 18 caractérisée en ce que le photo-amorceur cationique de polymérisation et/ ou réticulation (c) de type borate est choisi parmi ceux de formule dont l'entité anionique borate a pour formule (XII) :



formule dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant de 0 à 4 avec a + b = 4 ;
- les symboles X représentent un atome d'halogène (chlore, fluor) avec a = 0 à 3 et une fonction OH (avec a = 0 à 2) ,
- 30 - les symboles R sont identiques ou différents et représentent :
 - un radical phényle substitué par au moins un groupement électro-attracteur choisi parmi CF₃, NO₂, CN ou par au moins 2 atomes de fluor, ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,

- un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électro-attracteur choisi parmi un atome de fluor CF₃, NO₂, CN, ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10, et/ou
- 5 · un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électro-attracteur choisi parmi un atome de fluor CF₃, NO₂, CN, quelle que soit l'entité cationique.

10 21. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 20 caractérisée en ce que l'entité anionique du borate est choisi parmi le groupe constitué de :

[B(C₆F₅)₄]⁻ [B(C₆H₄CF₃)₄]⁻ [B(C₆H₄CF₃)₄]⁻
 15 [(C₆F₅)₂B F₂]⁻ [C₆F₅BF₃]⁻ [B(C₆H₃F₂)₄]⁻ [B(C₆F₄OCF₃)₄]⁻

22. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 19 caractérisée en ce que l'entité cationique est choisi parmi le groupe constitué de :

20 [(Φ)₂I]⁺ [C₈H₁₇-O-Φ-I-Φ]⁺ [(Φ-CH₃)₂I]⁺
 [C₁₂H₂₅-Φ-I-Φ]⁺ [(C₈H₁₇-O-Φ)₂I]⁺ [(C₈H₁₇-O-Φ-I-Φ)]⁺
 [(Φ)₃S]⁺ [(Φ)₂S-Φ-O-C₈H₁₇]⁺ [(CH₃-Φ-I-Φ-CH(CH₃)₂]⁺
 [Φ-S-Φ-S-(Φ)₂]⁺ [(C₁₂H₂₅-Φ)₂I]⁺ [(CH₃-Φ-I-Φ-OC₂H₅]⁺
 25 I(η₅ - cyclopentadiènyle) (η₆ - toluène) Fe⁺,
 (η₅ - cyclopentadiènyle) (η₆ - méthyl1-naphtalène) Fe⁺, et
 (η₅ - cyclopentadiènyle) (η₆ - cumène) Fe⁺

30 23. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 18 caractérisée en ce que le photo-amorceur cationique de polymérisation et/ou réticulation (c) de type borate est choisi parmi le groupe constitué de :

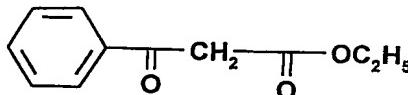
[(Φ)₂I]⁺, [B(C₆F₅)₄]⁻ [(C₈H₁₇-O-Φ-I-Φ)]⁺, [B(C₆F₅)₄]⁻
 35 [C₁₂H₂₅-Φ-I-Φ]⁺, [B(C₆F₅)₄]⁻ [(C₈H₁₇-O-Φ)₂I]⁺, [B(C₆F₅)₄]⁻
 [(C₈H₁₇-O-Φ-I-Φ)]⁺, [B(C₆F₅)₄]⁻ [(Φ)₃S]⁺, [B(C₆F₅)₄]⁻
 [(Φ)₂S-Φ-O-C₈H₁₇]⁺, [B(C₆H₄CF₃)₄]⁻ [(C₁₂H₂₅-Φ)₂I]⁺, [B(C₆F₅)₄]⁻
 [(Φ)₃S]⁺, [B(C₆F₄OCF₃)₄]⁻ [(Φ-CH₃)₂I]⁺, [B(C₆F₅)₄]⁻

- [$(\Phi-\text{CH}_3)_2\text{I}]^+$, [$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{OCF}_3)_4$] $^-$
 [CH₃-Φ-I-Φ-CH(CH₃)₂] $^+$, [$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] $^-$
 (η^5 - cyclopentadiène) (η^6 - toluène) Fe $^+$, [$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] $^-$
 (η^5 - cyclopentadiène) (η^6 - méthyl-1-naphthalène) Fe $^+$, [$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] $^-$
 5 (η^5 - cyclopentadiène) (η^6 - cumène) Fe $^+$, [$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] $^-$
 et leur mélange.

24. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou 10 radicalaire, pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en qu'elle comprend au moins un photosensibilisateur (e) hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm.

15 25. Composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, pour électrolyte de batterie selon la revendication 24 caractérisée que le photosensibilisateur (e) est choisi parmi le groupe constitué de :

- | | | |
|----|---|---------------------------|
| 20 | 4,4'diméthoxybenzoïne ; | 2-4 diéthylthioxanthone ; |
| | 2-éthylantraquinone ; | 2-méthylantraquinone ; |
| | 1,8-dihydroxyanthraquinone ; | dibenzoylpéroxyde ; |
| | 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ; | benzoïne ; |
| | 2-hydroxy-2méthylpropiophénone ; | benzaldéhyde ; |
| | 4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone ; | |

- 25 benzoylacétone; 
 2-isopropylthioxanthone ; 1-chloro-4-propoxythioxanthone ;
 4-isopropylthioxanthone,
 et leur mélange.

26. Un électrolyte polymère pour batterie obtenu par polymérisation et/ou réticulation par voie cationique et/ou radicalaire d'une composition selon l'une des revendications 1 à 25.

5 27. Une batterie polymère comprenant un électrolyte polymère selon la revendication 26 disposé entre une anode et une cathode.

10 28. Une batterie polymère selon la revendication 27 caractérisée en ce qu'au moins un des constituants de la cathode est choisi parmi le groupe constitué des composés suivants :

lithium métallique, alliages de lithium, matériaux inorganiques comprenant des insertions de lithium et matériaux carbonatés comprenant des insertions de lithium.

15 29. Utilisation d'une batterie polymère selon la revendication 27 ou 28 dans un satellite géostationnaire ou un véhicule électrique et hybride.